

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/080233 A3

(51) International Patent Classification⁷: **H01L 21/00**,
B08B 3/00, C11D 1/00, 3/37

Stewartsville, NJ 08886 (US). EGBE, Matthew, I. [JP/JP];
122 Flannery Drive, West Norriton, PA 19403 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/03608

(74) Agent: FISHER, Stanley, P.; Reed Smith LLP, Suite
1400, 3110 Fairview Park Drive, Falls Church, VA 22042
(US).

(22) International Filing Date: 8 February 2002 (08.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2001/034337 9 February 2001 (09.02.2001) JP

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Applicant (*for all designated States except US*):
**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE
STEEL, LTD.)** [JP/JP]; 3-18, Wakinohama-cho, 1-chome,
Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-2271 (JP).

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **MASUDA, Kaoru**
[JP/JP]; Kobe Corporate Research Laboratories in
Kobe Steel, Ltd., 5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku,
Kobe-shi, Hyogo 651-2271 (JP). **ILJIMA, Katsuyuki**
[JP/JP]; Kobe Corporate Research Laboratories in
Kobe Steel, Ltd., 5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku,
Kobe-shi, Hyogo 651-2271 (JP). **SUZUKI, Tetsuo** [JP/JP];
Kobe Corporate Research Laboratories in Kobe Steel,
Ltd., 5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku, Kobe-shi,
Hyogo 651-2271 (JP). **KAWAKAMI, Nobuyuki** [JP/JP];
Kobe Corporate Research Laboratories in Kobe Steel,
Ltd., 5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku, Kobe-shi,
Hyogo 651-2271 (JP). **YAMAGATA, Masahiro** [JP/JP];
Takasago Works in Kobe Steel, Ltd., 1-3, Shinhami
2-chome, Arai-cho, Takasago, Hyogo 676-8670 (JP).
PETERS, Daryl, W. [US/US]; 111 Kennedy Mill Road,

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
14 November 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR REMOVING RESIDUES FROM THE MICROSTRUCTURE OF AN OBJECT

(57) Abstract: A process for removing residues from the microstructure of an object is provided, which comprises steps of preparing a remover including CO₂ and additive for removing the residues and a co-solvent dissolving the additive in said CO₂ at a pressurized fluid condition; and bringing the object into contact with the remover so as to remove the residues from the object. An apparatus for implementing the process is also provided.

WO 02/080233 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US02/03608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : H01L 21/00; B08B3/00; C11D 1/00, 3/37

US CL : 134/1, 1.3, 2, 26, 30, 19, 34, 106, 137, 138, 158

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 134/1, 1.3, 2, 26, 30, 19, 34, 106, 137, 138, 158

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WEST 2.1, CHEMFINDER ONLINE, NPL ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------|--|--|
| X,P — Y,P | US 6,306,564 B1 (MULLEE et al) 23 October 2001 (23.10.2001), abstract, Figures 2, 3, column 2, lines 50-67, column 4, lines 1-9, 12-62, claims 1-57 | 1-4, 12-20 5-11 |
| X,P — Y,P | US 6,277,753 B1 (MULLEE et al) 21 August, 2001 (21.08.2001), abstract, Figure 1, column 2, lines 13-22, 50-67, column 3, lines 1-20, 48-66, claims 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 1416 | 1, 2, 4, 6, 9, 10, 13-15 3, 5, 7, 8, 12 |
| X,E — Y,E | US 2002/0048731 A1 (MULLEE et al), 25 April 2002 (25.04.2001), abstract, Figure 1, [0010-00170], claims 1-8, 13, 16, 17, 18, 19, 24, 26, 29 | 1-4, 13-16 5-12, 17-20 |
| X,E — Y,E | US 2002/0086537 A ¹ (MULLEE et al) 04 July, 2002 (04.07.2002), abstract, Figure 1, [0012-0018], claims 1-3 | 1, 2, 4, 6, 9, 10, 13-15 3, 5, 7, 8, 11, 12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier application or patent published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search

05 September 2002 (05.09.2002)

Date of mailing of the international search report

20 SEP 2002

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer

Randy Gulakowski

CECERAH THOMAS
PATENT LEGAL SPECIALIST

Telephone No. (703) 308-0651

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US02/03608

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 6,024,801 A (WALLACE et al) 15 February 2000, (15.02.2000), abstract, Figures 2 and 3, column 6, lines 58-67, column 7, 25-39, 65-67, column 8, lines 30-42, 65-67, claims 1-19 | 1, 2, 13, 16, 17, 20 |
| Y | US 5,709,756 A (WARD et al), 20 January 1998 (20.01.1998)column 2, lines 1-25, 60-65, column 3, lines 60-65, Example III in column 4, claims 1-5, 11 | 1-8 |
| Y,P | US 6,331,487 B2 (KOCH) 18 December 2001 (18.12.2001), entire document, especially Figure 1, column 2, lines 10-67, column 3, lines 111-10, claims 1-3 | 1-13 |
| A | US 6,242,165 B1 (VAARTSTRA) 05 June 2001 (05.06.2001), entire document | 1-20 |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237481

(P2002-237481A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|-----------------------------------|-------|----------------|-------------------|
| H 0 1 L 21/304 | 6 4 7 | H 0 1 L 21/304 | 6 4 7 Z 3 B 2 0 1 |
| | 6 5 1 | | 6 4 7 A 3 L 1 1 3 |
| B 0 8 B 3/08 | | B 0 8 B 3/08 | 6 5 1 K 4 H 0 0 3 |
| 3/10 | | 3/10 | Z |
| | | | Z |
| 審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-34337(P2001-34337)

(22) 出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 増田 薫

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 飯島 勝之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

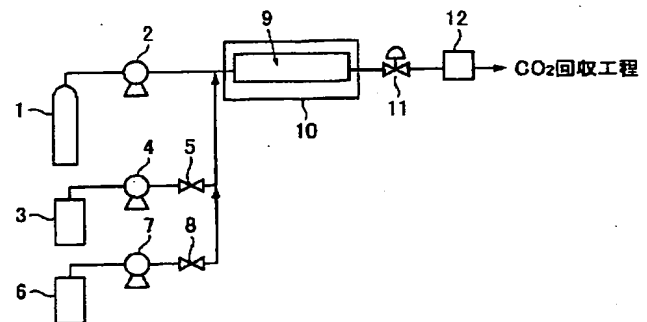
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造体の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 液状の二酸化炭素に添加することで高い洗浄力を発揮する洗浄成分を見出して、優れた洗浄効果を示す洗浄方法確立する。

【解決手段】 微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、二酸化炭素と、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、相溶化剤とを必須的に含む洗浄剤組成物を、高圧下で流体状にして前記微細構造体を接触させることを特徴とする微細構造体の洗浄方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、二酸化炭素と、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、相溶化剤とを必須的に含む洗浄剤組成物を、高圧下で流体状にして前記微細構造体を接触させることを特徴とする微細構造体の洗浄方法。

【請求項2】 二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤とが、高圧下で均一に溶解して流体状となっている請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項3】 二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤とが、高圧下で乳化状態を形成し流体状となっている請求項1に記載の洗浄方法。

【請求項4】 洗浄成分が、塩基性物質である請求項1～3のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項5】 塩基性物質が、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミンおよびフッ化アンモニウムよりなる群から選択される1種以上の化合物である請求項1～4のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項6】 相溶化剤がアルコールである請求項1～5のいずれかに記載の洗浄方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の洗浄方法によって洗浄されたことを特徴とする微細構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板のような表面に微細な凹凸（微細構造表面）を有する構造体に対する洗浄方法に関し、例えば半導体製造プロセスにおけるレジスト等を半導体基板から剥離除去するための洗浄方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体製造プロセスの中でレジストを用いてパターン形成する場合、パターン形成後に不要となるレジストや、エッチングの時に形成されて残存してしまうエッチング残留物等の不要物・汚染物質を基板から除去するため、半導体基板を剥離液に浸漬し、その後アルコールや超純水によってリンスする湿式洗浄方法が採用されている。

【0003】剥離液としては、有機系や無機系の化合物が用いられてきたが、液体の表面張力や粘度が高い等の原因によって、微細化されたパターンの凹部に剥離液を浸透させることができないという問題や、剥離液やリンス液を乾燥させる際に、気液界面に生じる毛管力や乾燥の際の加熱による体積膨張等によってパターンの凸部が倒壊してしまう問題等があったため、最近では、低粘度の超臨界の二酸化炭素を剥離液またはリンス液として使用する検討がなされている。

【0004】この二酸化炭素は低粘度溶媒として機能するものの、汚染物質に対する溶解力が不十分であり、単独では洗浄力が不足するため、例えば、特開平10-1

25644号には、超臨界状態の二酸化炭素に、さらに、水あるいはメタン等の添加剤や、CF_x官能基を有する界面活性剤を加えても良いことが記載されている。また、特開平8-101963号には、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等を二酸化炭素に添加してもよいことが開示されている。

【0005】しかしながら、本発明者等が検討したところ、これらの添加剤を添加しても、ノボラック型フェノール樹脂系レジスト等の剥離しにくいレジストが形成されている場合は、剥離力が不十分であり、改善の余地がある。

【0006】また、剥離工程は常圧下の有機系化合物で行い、続くリンス工程を超臨界二酸化炭素で行う方法も提案されている（特開平9-43857号）が、剥離（洗浄）工程は常圧で行われているため、微細パターンへの浸透力不足は解決されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、液状の二酸化炭素に添加することで高い洗浄力を発揮する洗浄成分を見出して、優れた洗浄効果を示す洗浄方法を提供することを課題として掲げた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の洗浄方法は、微細構造体に付着している物質を除去するための洗浄方法であって、二酸化炭素と、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、相溶化剤とを必須的に含む洗浄剤組成物を高圧下で流体状にして前記微細構造体を接触させるところに要旨を有する。

【0009】二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤とが、高圧下で均一に溶解して流体状となっている場合、あるいは、高圧下で乳化状態を形成し流体状となっている場合、いずれも良好な洗浄効果が得られる。

【0010】上記洗浄成分としては塩基性物質が好ましく、特に、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミンおよびフッ化アンモニウムよりなる群から選択される1種以上の化合物であることが好ましい。また、相溶化剤としては、アルコールもしくはアルキルスルホキシドが最適である。

【0011】洗浄剤組成物による洗浄工程が終了した後に、引き続き高圧下で、二酸化炭素と相溶化剤とによる第1リンス工程と、二酸化炭素のみによる第2リンス工程を行うことが好ましい。なお、本発明には、本発明の洗浄方法によって洗浄された微細構造体も含まれる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄方法の対象は微細構造体であり、例えばレジスト剥離前の半導体基板のような微細な凹凸が形成された構造体が例示されるが、半導体基板に限定されず、金属、プラスチック、セラミックス等の各種基材の上に、異種物質の非連続または連続層

が形成もしくは残留しているような洗浄対象物であれば、本発明の洗浄方法の対象とすることができる。

【0013】本発明の洗浄方法では、高圧の二酸化炭素だけでは洗浄力が不十分である点を考慮して、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、この洗浄成分を二酸化炭素に溶解もしくは均一分散させる助剤となり得る相溶化剤とを、洗浄剤組成物として高圧の二酸化炭素と併用するところに最大の特徴がある。ここで、二酸化炭素を高圧で利用するのは、拡散係数が高く、溶解した汚染物を媒体中に分散することができるためであり、さらに高圧にして超臨界流体にした場合には、気体と液体の中間の性質を有するようになって微細なパターン部分にもより一層浸透することができるようになるためである。ここで、高圧とは5MPa以上を意味し、超臨界流体とするには31℃、7.1MPa以上とすればよい。

【0014】二酸化炭素に混合される洗浄成分としては、二酸化炭素に溶解せず、汚染物質を微細構造体から除去できる化合物であれば、特に限定されない。二酸化炭素に溶解しないことを要件としたのは、二酸化炭素に溶解する、すなわち高圧下で二酸化炭素と均一に透明な混合状態を呈する化合物で、かつ洗浄能力の高い化合物は、本願発明者等の検討では見出されなかったためである。

【0015】洗浄成分としては塩基性化合物が好ましい。レジストに多用される高分子物質を加水分解する作用があるためと考えられる。塩基性化合物の具体例としては、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヒドロキシルアミン (NH_2OH) およびフッ化アンモニウム (NH_4F) よりなる群から選択される1種以上の化合物が、洗浄能力が高く好ましい。特に、難剥離物質であるノボラック型フェノール樹脂系レジストを半導体基板から除去する場合等、最も洗浄力が必要とされる場合には、洗浄成分として、第四級アンモニウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、ヒドロキシルアミン、フッ化アンモニウムのいずれか1種以上を選択することが好ましい。

【0016】第四級アンモニウム水酸化物の好ましい具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリン $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ が挙げられる。

【0017】第四級アンモニウムフッ化物の好ましい具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化コリン $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{F}^-$ が挙げられる。

【0018】アルキルアミンの好ましい具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミ

ン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン等の脂肪族アミンが挙げられる。アルカノールアミンの好ましい具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

【0019】洗浄成分は、洗浄剤組成物100質量%中、0.01質量%以上含まれていることが好ましい。より好ましくは0.05質量%以上である。ただし8質量%を超えて含有させると、相溶化剤の量を多くせざるを得ず、結果的に二酸化炭素の量が少なくなって浸透性が悪くなる恐れがあるので、8質量%以下とすることが好ましい。より好ましい上限は6質量%、さらに好ましくは4質量%である。

【0020】上記洗浄成分は、単独あるいは2種以上混合しても、二酸化炭素に対して溶解せず、二酸化炭素の相と洗浄成分の相とに分離してしまう。このため、本発明の洗浄剤組成物には、第3の成分として相溶化剤が必須的に含まれる。本発明における「相溶化剤」とは、二酸化炭素と洗浄成分との両方に対し親和性を有している化合物であり、相溶化剤がなければ二相分離する二酸化炭素と洗浄成分が、相溶化剤の存在によって、高圧下で洗浄剤組成物（二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤）が均一に溶解して流体状となるか、あるいは乳化状態を形成し流体状となるような化合物を相溶化剤という。均一に溶解した透明の流体の方が微細パターンへの浸透力が高いと考えられるが、微細パターンの凸部同士の間隔あるいは凹部の幅よりも小さな粒子を形成して乳化状態を呈している流体であれば、充分洗浄能力を発揮するため、このような乳化状態であっても構わない。

【0021】相溶化剤としては、塩基性物質を二酸化炭素と相溶化させることができれば特に限定されないが、アルコールおよびアルキルスルホキシドが好ましいものとして挙げられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロパノールが挙げられる。中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノールが、相溶化作用に優れていて、好ましい。また、アルキルスルホキシドとしてはジメチルスルホキシドが好ましい。

【0022】相溶化剤は、洗浄成分の種類および量に応じて、種類を選択したり使用量を増減することが好ましい。洗浄成分の量に対し、相溶化剤が5質量倍以上存在していると、二酸化炭素と均一で透明な溶解状態を示し易く、乳化状態または溶解状態のいずれかの所望の洗浄液状態になるように、相溶化剤を10~50質量%の範囲で適宜選択すればよい。相溶化剤が50質量%を超えると、結果的に二酸化炭素の量が少なくなって浸透性が

悪くなる恐れがある。

【0023】以上説明した二酸化炭素と洗浄成分と相溶化剤からなる洗浄剤組成物を用いて洗浄するための具体的な方法を、以下、図面を用いて説明する。図1は、本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例である。1は二酸化炭素ポンプ、2は二酸化炭素送液ポンプ、3は洗浄成分タンク、4は洗浄成分送液ポンプ、5は切り替えバルブ、6は相溶化剤タンク、7は相溶化剤送液ポンプ、8は切り替えバルブ、9は高压容器、10は恒温槽である。まず、洗浄対象物を高压容器9の中に入れる。次いで、液化二酸化炭素ポンプ1から、ポンプ2で二酸化炭素を高压容器9へと供給して圧力を調整しながら、恒温槽10により高压容器9を所定の温度に設定する。恒温槽10に代えて、高压容器9として加熱装置付きのものを用いても良い。次いで、洗浄成分と相溶化剤をそれぞれのタンク3および6から、ポンプ4および7を用いて高压容器9へ導入することにより、洗浄工程が始まる。このとき、二酸化炭素、洗浄成分、相溶化剤の送給は、連続的に行うものでも、所定の圧力に達した段階で送給を止めるバッチ式であっても、いずれでも良い。

【0024】洗浄工程は、31～120℃で行う。31℃よりも低いと、洗浄が終了するのに時間がかかり、効率が低くなるが、120℃を超えても洗浄効率の向上が認められない上、エネルギー的に無駄である。圧力は、5～30MPaが好ましく、より好ましくは7.1～20MPaで行うとよい。洗浄に要する時間は、洗浄対象物の大きさや汚染物質の量等に応じて適宜変更すればよいが、数分～数十分程度で充分である。

【0025】洗浄を行った後は、リンス工程を行う。リンス工程では、レジスト等が混在する洗浄後の溶液を、いきなり二酸化炭素のみと混合すると析出することが考えられるため、まず二酸化炭素と相溶化剤との混合物による第1リンス工程を行う。具体的には、洗浄成分の送給を切り替えバルブ5によって止め、二酸化炭素と相溶化剤を高压容器9へ導入しながら、導入量に応じて（流量計12をチェックしても良い）、洗浄後の溶液を高压容器9から導出させればよい。リンス工程では、切り替えバルブ8を用いて、徐々にまたは段階的に、相溶化剤の送給量を低減させ、最終的には二酸化炭素のみを高压容器9に充填させる（第2リンス工程）ようにすることが好ましい。乾燥が容易だからである。洗浄工程およびリンス工程で導出された液体は、例えば気液分離装置等からなる二酸化炭素回収工程において、ガス状二酸化炭素と、液状成分とに分離できるので、各成分を回収して再利用することが可能である。

【0026】リンス工程終了後は、圧力調整弁11によって、高压容器9の内部を常圧にすると、二酸化炭素は、ほとんど瞬時に気体になって蒸発するので、基板等の洗浄対象物は、その表面にシミ等が生じることもな

く、また、微細パターンが破壊されることもなく、乾燥する。

【0027】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお、特に断らない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を示す。

【0028】実験例1

まず、常圧下で洗浄成分の検討を行った。洗浄対象物となる試料は、Si基板の上にSiO₂膜を形成し、その上にノボラック型フェノール樹脂系レジストを塗布した後、現像処理してパターンニングし、さらにフッ素系ガスによるドライエッチングを行って微細パターンを形成したものをを用いた。表1に示した洗浄成分と上記試料を容器に入れ、常圧雰囲気下、40～100℃（剥離しにくい場合に加熱）で20分間浸漬した。洗浄成分のみで浸漬実験を行ったとき、レジストの剥離率が90%（後述）未満のものを×、90%以上のものを○とした。また、洗浄成分をジメチルスルホキシド等で100倍に希釈した溶液を用いても、レジスト剥離率が90%以上のものを◎とした。結果を表1に示す。なお、フッ化アンモニウムは常温で固体のため、水とジメチルホルムアミド（1：9）との混合溶媒による溶液（1%）で浸漬実験を行った。また、レジスト剥離率は、レジストが元々付着していた面積に対して、剥離した部分の面積を顕微鏡で確認して算出した面積比率である。

【0029】

【表1】

| 洗浄成分候補 | 洗浄状態 |
|-------------------------|------|
| アセトン | × |
| ジメチルホルムアミド | × |
| ジメチルスルホキシド | × |
| N-メチル-2-ピロリドン | × |
| プロピレンカーボネート | × |
| メチルアミン | ○ |
| エチルアミン | ○ |
| モノエタノールアミン | ○ |
| TMAH* ¹ | ◎ |
| コリン | ◎ |
| ヒドロキシルアミン | ◎ |
| フッ化アンモニウム* ² | ◎ |

* 1: 水酸化テトラメチルアンモニウム

* 2: 水とジメチルホルムアミド(1:9)の混合溶媒による1%溶液

【0030】表1から明らかなように、第四級アンモニ

ウム水酸化物、第四級アンモニウムフッ化物、ヒドロキシルアミン、フッ化アンモニウムが特に優れた洗浄能力を示し、次いで、アルキルアミン、アルカノールアミンが良好な洗浄能力を示した。

【0031】実験例2

図2に示した装置を用いて、相溶化剤の効果を検討した。ガラス窓18の付いた高压容器17に二酸化炭素ポンプ13から二酸化炭素をポンプ14により送給して20MPaまで昇圧すると共に、恒温槽19で高压容器17の内部温度を80℃に設定した。洗浄成分と相溶化剤とを表2に示した割合（高压容器内での濃度で表示し

た）になるように予め混合した液を、タンク15からポンプ16で高压容器17に送給し、同時に二酸化炭素を同量排出し、圧力を20MPaに維持した。この状態で、二酸化炭素と、洗浄成分および相溶化剤とが溶け合わない場合、二酸化炭素の相と、洗浄成分と相溶化剤との混合相とに二相分離する。ガラス窓から見て、二相分離しているものは×、二相分離していないものは○として評価し、その結果を表2に示した。

【0032】

【表2】

| 実験 No. | 洗浄成分 | | 相溶化剤 | | 相溶性 観察結果 |
|-----------|--------------------|------|---------------------|------|-------------|
| | 種類 | 質量% | 種類 | 質量% | |
| 1 | TMAH* ¹ | 1.21 | エタノール | 22.1 | ○ |
| 2 | TMAH* ¹ | 1.50 | ジメチルスルホキシド | 30.0 | ○ |
| 3 | TBAH* ² | 0.40 | エタノール | 38.1 | ○ |
| 4 | コリン | 0.05 | メタノール | 20.0 | ○ |
| 5 | コリン | 1.76 | エタノール | 35.3 | ○ |
| 6 | コリン | 0.25 | エタノール | 24.0 | ○ |
| 7 | コリン | 0.29 | IPA* ³ | 27.9 | ○ |
| 8 | コリン | 0.39 | DEGMA* ⁴ | 38.3 | ○ |
| 9 | モノエタノールアミン | 0.05 | エタノール | 25.0 | ○ |
| 10 | なし | | なし | | ○ |
| 11 | なし | | エタノール | 20.0 | ○ |
| 12 | コリン | 0.05 | なし | | × |

*1:水酸化テトラメチルアンモニウム

*2:水酸化テトラブチルアンモニウム

*3:イソプロパノール

*4:ジエチレングリコールモノメチルエーテル

【0033】表2から、二酸化炭素のみの例（実験No. 10）、二酸化炭素に相溶化剤のみを添加した例（実験No. 11）は、当然二相分離していなかったが、相溶化剤が添加されていない例（実験No. 12）は、二相に分離した。しかし、本発明例である実験No. 1～9では、いずれも透明な均一溶液となり、相溶化剤の効果が確認された。

【0034】実験例3

図1に示した装置を用いて、洗浄成分と相溶化剤を表3に示したように変えて、実験例1で作成した試料の洗浄実験を行った。レジストが90%以上剥離できていた時を◎、60%以上を○、10%以下を×とした。

【0035】

【表3】

| 実験 No. | 洗浄成分 | | 相溶化剤 | | 剥離状態 |
|-----------|--------------------|------|----------------|------|------|
| | 種類 | 質量% | 種類 | 質量% | |
| 13 | コリン | 0.05 | エタノール | 20.0 | ○ |
| 14 | コリン | 1.70 | エタノール | 35.3 | ◎ |
| 15 | TMAH* ¹ | 1.21 | メタノール | 22.2 | ◎ |
| 16 | TMAH* ¹ | 1.50 | ジメチルスル ホキシド | 30.0 | ◎ |
| 17 | なし | | なし | | × |
| 18 | なし | | エタノール | 20.0 | × |
| 19 | なし | | ジメチルスル ホキシド | 30.0 | × |

*1:水酸化テトラメチルアンモニウム

【0036】本発明例に相当する実験No. 13～16では、レジストがきれいに剥離できたが、二酸化炭素のみの実験No. 17および洗浄成分のない実験No. 18～19では、レジストがかなり多く残っていた。

【0037】

【発明の効果】本発明の洗浄方法によれば、液状の二酸化炭素だけでは洗浄力が不十分である点を考慮して、二酸化炭素に非相溶である洗浄成分と、この洗浄成分を二酸化炭素に溶解もしくは均一分散させる助剤となり得る相溶化剤とを、洗浄剤組成物として二酸化炭素と併用するので、微細構造体に付着した物質、例えば半導体基板上の不要になったレジスト膜やエッチングポリマー等を容易に除去することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

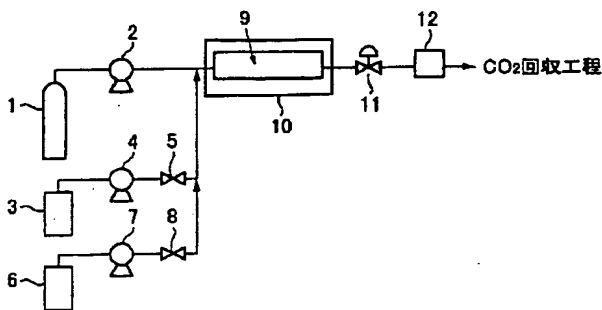
【図1】本発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置の一例を示す説明図である。

【図2】実験例2において用いた洗浄装置の説明図である。

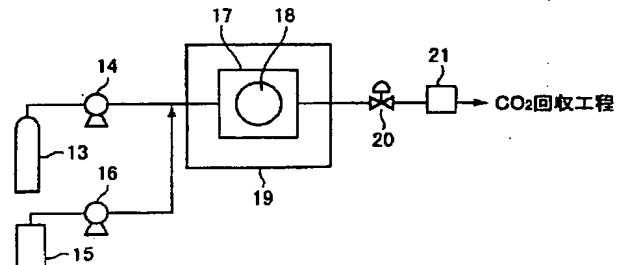
【符号の説明】

- 1、13 二酸化炭素ポンプ
- 2、14 二酸化炭素送液ポンプ
- 3 洗浄成分タンク
- 4 洗浄成分送液ポンプ
- 5 切り替えバルブ
- 6 相溶化剤タンク
- 7 相溶化剤送液ポンプ
- 8 切り替えバルブ
- 9、17 高压容器
- 10、19 恒温槽
- 11 圧力調整弁
- 12 流量計
- 18 ガラス窓

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C11D 7/08
7/26
7/32

識別記号

F I

C11D 7/08
7/26
7/32

テ-マ-ト (参考)

7/60

7/60

17/00

17/00

F 2 6 B 5/04

F 2 6 B 5/04

(72) 発明者 鈴木 哲雄
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 山形 昌弘
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

(72) 発明者 川上 信之
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

F ターム(参考) 3B201 AA03 AB01 BB01 BB82 BB90
BB92 BB95 BB98 CC01 CC15
3L113 AA01 AB10 AC67 BA34 CB15
DA04 DA24
4H003 BA12 BA28 DA15 DB03 DC03
EA31 EB04 EB06 EB14 EB19
EB21 FA21